

DIALOG(R)File 347:JAPIO  
(c) 2002 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

04936248  
WEATHER-RESISTANT ADHESIVE COMPOSITION

PUB. NO.: 07-228848 [JP 7228848 A]  
PUBLISHED: August 29, 1995 (19950829)  
INVENTOR(s): TAKAKURA TERUO  
YOKOTA MIKIO  
MIYAZAKI NOBUYUKI  
MOMII TATSUO  
APPLICANT(s): ASAHI GLASS CO LTD [000004] (A Japanese Company or  
Corporation), JP (Japan)  
APPL. NO.: 06-024421 [JP 9424421]  
FILED: February 22, 1994 (19940222)

#### ABSTRACT

PURPOSE: To obtain an adhesive composition which comprises a fluorine-containing copolymer containing such polymerization units of tetrafluoroethylene and the like as a major component, thus having high weather resistance, protecting the primer from ultraviolet rays and being used for fluororesin films.

CONSTITUTION: The object composition comprises, as a main component, a fluorine-containing copolymer containing (A) more than 20 mole % of the polymerization units based on tetrafluoroethylene or chlorotrifluoroethylene and (B) 1 to 80 mole % of polymerization units based on a monomer which is copolymerizable with the component A and bears functional groups on the chain terminals where the total of the components A and B is more than 30 mole % based on the total polymerization units. It is preferred that 100 pts.wt. of the fluorine-containing copolymer contain 5 to 20 pts.wt. of an inorganic or organic ultraviolet absorber.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 2 2 8 8 4 8

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int. Cl. 6

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 0 9 J 127/12

J C Q

審査請求 未請求 請求項の数 2

O L

(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-24421

(22) 出願日 平成6年(1994)2月22日

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72) 発明者 高倉 輝夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社中央研究所内

(72) 発明者 横田 幹男

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(72) 発明者 宮崎 信幸

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内

(74) 代理人 弁理士 泉名 謙治

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 耐候性接着剤組成物

(57) 【要約】

【構成】 T F E または C T F E に基づく重合単位 (1) を 2 0 モル % 以上含有し、これらと共重合可能で、末端に官能基を含むモノマーに基づく重合単位 (2) を 1 ~ 8 0 モル % 含有し、全重合単位に対し (1) および (2) の合計が 3 0 モル % 以上含まれるフッ素共重合体からなる耐候性接着剤組成物。

【効果】 耐候性に優れ、接着強度が高く、しかも紫外線吸収剤の分散が容易である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】テトラフルオロエチレンまたはクロロトリフルオロエチレンに基づく重合単位 (1) を 20 モル% 以上含有し、テトラフルオロエチレンもしくはクロロトリフルオロエチレンと共重合可能で、末端に官能基を含むモノマーに基づく重合単位 (2) を 1~80 モル% 含有し、全重合単位に対し重合単位 (1) および重合単位 (2) の合計が 30 モル% 以上の割合で含まれる含フッ素共重合体を主成分とすることを特徴とする耐候性接着剤組成物。

【請求項 2】有機もしくは無機の紫外線吸収剤を、前記含フッ素共重合体 100 重量部に対して 5~200 重量部含む請求項 1 の接着剤組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐候性に優れた接着剤組成物に関するものであり、さらに、被着体の下地を紫外線から保護することができる耐候性接着剤組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】フッ素樹脂は、耐候性、耐水性、耐薬品性、非粘着性等に優れ、また、低屈折率、低誘電率など他のポリマーにはない特徴を有することから、広い分野で使用されている。ところが、フッ素樹脂は一般に高価であるため、表面にその優れた特性を生かしたい場合は、表面に薄くコートすることが好ましい。コート材料として溶剤可溶型フッ素樹脂が市販されており、耐候性塗料としての実績があるが、溶剤に可溶なため耐薬品性が犠牲にされている。

【0003】フッ素樹脂の優れた性能を表面に生かす方策に、フッ素樹脂フィルムを他材料に接着する方法が考えられる。フッ素樹脂と他材料との接着性を高めるため、フッ素樹脂の表面を金属ナトリウム処理もしくはコロナ放電処理などにより表面張力を高め、ポリウレタン系、ポリエステル系、エポキシ系の接着剤にて被着体と接着する方法が一般に行われているが、これら接着剤自身の耐候性が悪く、接着強度を維持できないという欠点を有している。

【0004】特に、透明性に優れたエチレン-テトラフルオロエチレン系共重合体 (以下、ETFE とする) フィルム、テトラフルオロエチレン-パーフルオアルキルビニルエーテル系共重合体 (以下、PFA とする) フィルム、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系共重合体 (以下、FEP とする) フィルムなどのフッ素樹脂フィルムを使用した場合、紫外線をも透過するため、接着剤が劣化することは避けられない。

【0005】さらに、耐候性に優れたシリコン系接着剤を、ポリフッ化ビニリデン系フィルムの接着剤として使用するという提案 (特開平 2-36286) があるが、この接着剤ではフッ素樹脂フィルムと他材料の充分

な剥離強度が得られないという欠点を有している。また、耐候性接着剤としてフッ化ビニリデン系接着剤をフッ化ビニリデン系樹脂用を使用するという提案 (特開昭 54-112943) があるが、本接着剤ではフッ素樹脂フィルム用には充分な剥離強度を与えない。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、耐候性に優れ、かつ充分な剥離強度を付与し得るフッ素樹脂フィルム用の接着剤組成物を提供するものである。

## 10 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の課題を解決すべくなされたものである。すなわち、テトラフルオロエチレンもしくはクロロトリフルオロエチレンに基づく重合単位 (1) を 20 モル% 以上含有し、テトラフルオロエチレンもしくはクロロトリフルオロエチレンと共重合可能で、末端に官能基を含むモノマーに基づく重合単位 (2) を 1~80 モル% の割合で含有し、全重合単位に対し重合単位 (1) および重合単位 (2) の合計が 30 モル% 以上の割合で含まれる含フッ素共重合体を主成分とすることを特徴とする耐候性接着剤組成物である。

20

【0008】テトラフルオロエチレンもしくはクロロトリフルオロエチレンに基づく重合単位が 20 モル% 未満の場合、充分な耐候性が得られず好ましくない。好ましくは、25~70 モル% 程度である。

【0009】重合単位 (2) を与えるモノマーとしては、ビニル基、アリル基、アクリロイル基、メタクリロイル基などの重合性部位を有する単量体が選択される。具体的には、オレフィン類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、アリルエーテル類、アリルエステル類、アクリルエステル類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類などであって、末端に官能基を含むモノマーが例示される。重合単位 (2) の含有量は、好ましくは 10~65 モル% である。

【0010】また、官能基は任意に選択できる。具体的には、水酸基、カルボン酸基、アミノ基、アミド基などの活性水素を含有する官能基、カルボン酸ハライド基、カルボン酸無水物基、エポキシ基、アルコキシシリル基、イソシアネート基、ニトリル基、さらに共重合にかかわる重合性部位よりも重合性の異なる不飽和結合などが例示される。したがって、重合単位 (2) を与えるモノマーは、上記重合性部位と、官能基を合わせ持つ単量体となるが、共重合後に、官能基を他の官能基に転換することも可能である。具体的には、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルアリルエーテル、アクリル酸と多価アルコールとの反応物、グリシジルアリルエーテルとアルコールアミンまたはフェノール性化合物との反応物、アリルアルコール等からなる水酸基含有化合物にアルキレンオキシドを付加反応させた化合物、その他水酸基、アルコキシシリル基、カルボン酸基

50

など上記官能基と反応し得る基を有する化合物を反応させた化合物などを例示することができる。

【0011】ここで、本発明の含フッ素共重合体の官能基が加水分解性シリル基であるか、イソシアネート基である場合には、湿気で硬化が可能であり1液で利用できる。また、水酸基、アミノ基、カルボン酸基などの活性水素を含有する官能基である場合には、硬化剤として一般に利用されている多価イソシアネートとの反応が迅速である。さらに、本発明の接着剤組成物を粘着剤として利用する場合は、官能基と重合性部位の間に、アルキレン基、ポリエーテル基、ポリシロキサン基などの柔軟性のスペーサーを存在させたり、硬化剤にポリオール変性イソシアネート化合物を用いることなどが、弾性を有する硬化物を与える。

【0012】本発明の含フッ素共重合体を構成する重合単位(1)および(2)以外のモノマーとしては、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンと共重合可能なモノマーを採用することができる。たとえば、エチレン、プロピレンなどのオレフィン類、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエステル類、アリルエーテル類、アリルエステル類、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ヘキサフルオロプロピレン、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン、トリフルオロエチレン、フルオロアルキルエチレン、フルオロビニルエーテルなどが例示される。

【0013】本接着剤により、ETFEフィルム、PFAフィルム、FEPフィルムなどのフッ素樹脂フィルムを、他の樹脂、たとえば、ポリ塩化ビニール、ポリ(メタ)アクリル酸エステルなどのアクリル系樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂、不飽和ポリエステル系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリスチレン系樹脂、もしくはこのような樹脂を主成分もしくはバインダーとする複合組成物などと接着する場合、表面のフッ素樹脂フィルムおよび接着剤は耐候性が良好であるが、下地となる樹脂が透過した紫外線により劣化する問題がある。

【0014】この解決策として、フッ素樹脂に紫外線吸収剤を添加する方法が考えられるが、フッ素樹脂が溶媒に不溶であるため、熔融混練による添加方法に限定される。一般にフッ素樹脂は熔融温度が200℃以上と高く、紫外線吸収剤の熱分解もしくは揮散は避けられない。また、かかる問題が回避できたとしても添加量に限度があり、高価なフッ素樹脂フィルムを厚くしなければならない等の問題が存在する。

【0015】本発明においては、有機もしくは無機の紫外線吸収剤を、本発明の含フッ素共重合体100重量部に対して5~200重量部混合して、接着剤として使用することが好ましい。前記の含フッ素共重合体は、しかも共重合成分を選択することにより、種々の紫外線吸収

剤との相溶性が向上し、僅かな量すなわち厚みによって充分な紫外線カット能力を付与することが可能である。該含フッ素共重合体は、数平均分子量を2000~60000程度が好ましい。

【0016】紫外線吸収剤としては、紫外線吸収能を有するどのような化合物、もしくは混合物をも使用することができる。本発明の組成物には、紫外線吸収剤の他にさらに必要に応じて引張特性などを改善する物性調整剤、補強性または非補強性の充填剤、補強剤、可塑剤、接着促進剤、垂れ防止剤、着色剤、老化防止剤、難燃剤、硬化触媒などの各種添加剤を配合してもよい。

【0017】充填材としては、フェームシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラックのような補強性充填材、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレイ、クレイ、タルク、酸化チタン、ベントナイト、有機ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、水添ヒマシ油およびシラスバルーン、などのような充填材、石綿、ガラス繊維およびフィラメントのような繊維状充填材が使用できる。これら充填材は、1種類のみで使用してもよいし、2種類以上混合してもよい。

【0018】接着促進剤は、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、物性調整剤としても利用できる各種シランカップリング剤、アルキルチタネート類、芳香族ポリイソシアネートなどを1種または2種以上用いることにより、さらに多種類の被着体に対する接着性を改善することができる。

【0019】垂れ防止剤としては、たとえば水添ヒマシ油誘導体のステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸バリウムなどの金属石ケン類などが挙げられるが、使用目的、配合する充填剤や補強材によっては不要である。

【0020】着色剤としては、必要に応じ通常の無機顔料、有機顔料、染料などが使用される。老化防止剤としては、通常の酸化防止剤、紫外線吸収剤などが挙げられる。

【0021】本発明の組成物には作業性の改善、粘度の低下などのために溶剤を配合してもよく、たとえばトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸セロソルブなどのエステル系溶剤、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどのケトン系溶剤が具体例として挙げられる。これらの溶剤は重合体製造時に用いてもよい。

【0022】硬化触媒としては、ウレタン系シーラントに使用されている金属系およびアミン系触媒が使用できる。金属系触媒としては、ジブチル錫ジラウレート(DTD)、アルキルチタン酸塩、有機ケイ素チタン酸塩、スタナスオクトエート、オクチル酸塩、オクチル酸亜鉛、オクチル酸ビスマス、ジブチル錫ジオルソフェニル

10

20

30

40

50

フェノキシド、錫オキシドとエステル化合物（ジオクチルフタレート）の反応生成物などが挙げられる。

【0023】このようにして得られる本発明の接着剤組成物は粘着剤の他に密封剤、防水剤、吹付剤、型取り用材料および注型ゴム材料などとしても有用に使用することができる。

【0024】

【実施例】

【合成例1、2】表1に示す量のヒドロキシブチルビニルエーテル（以下、HBVEとする）、水酸化カリウム（純度95%）を内容量5リットルのステンレス製攪拌機付耐圧反応器に仕込み、プロピレンオキシド（以下、POとする）を徐々に添加し、圧力3kg/cm<sup>2</sup>に維持し110℃で所定時間反応を行った。得られた液体を合成マグネシウムで精製して、ポリオキシアルキレン類を有するビニルエーテルを得た。各ビニルエーテルのPO付加モル数を表1に示した。

【0025】【合成例3～8、比較合成例1】内容積550ミリリットルのステンレス製攪拌機付耐圧反応器に、キシレン112g、エタノール112g、炭酸カリウム1.6gおよびアゾビスイソブチロニトリル（以下、AIBNとする）0.5gを仕込み、表2に示す重量（g）の単量体を重合せしめた。重合は、クロロトリフルオロエチレン（以下、CTFEとする）またはテトラフルオロエチレン（以下、TFEとする）を除く単量体を仕込んだ後、液体窒素による固化脱気により溶存空気を除去し、次いで、CTFEまたはTFEを導入し、徐々に昇温し温度を65℃に維持し、攪拌下で10時間重合反応を続けた後、反応器を水冷して重合を停止し、重合体溶液を濾過した後、エバポレーターで溶剤を除去し、含フッ素共重合体を得た。得られた含フッ素共重合体の水酸基価（KOHmg/g）、数平均分子量を表2に示した。

【0026】表2中、EVEはエチルビニルエーテル、CHVEはシクロヘキシルビニルエーテル、VPvはビバリン酸ビニル、合成例1、合成例2は合成例1、2で得られたビニルエーテルを表す。

【0027】また、各合成例で生成した含フッ素共重合体の分子量測定（GPCによる）において、合成例1、2で得られるビニルエーテルに相当する部分にピークがほとんどみれなかったことから、ポリオキシプロピレン鎖を有するビニルエーテルは共重合していることが推定される。また、合成例3～7の場合CTFEまたはTFEとビニルエーテル類は交互共重合性が高く、核磁気共鳴装置（NMR）などで分析した結果、生成ポリマー中のCTFE含量はほぼ50モル%であった。合成例8、比較合成例1の場合は、ビニルエステルであるため交互共重合性が崩れ、ポリマー中のCTFE含量は各々40モル%、18モル%であった。

【0028】【合成例9】内容量550ミリリットルの

ステンレス製攪拌機付耐圧反応器にキシレン145g、エタノール145g、EVE33g、HBVE5.5g、炭酸カリウム1g、AIBN0.5gを仕込み、液体窒素による固化脱気により溶存空気を除去する。しかる後にCTFE58gを導入した後、合成例3～8と同様の操作で重合、後処理を行い、含フッ素共重合体を得た。

【0029】さらに内容積5リットルのステンレス製攪拌機付耐圧反応器にこの含フッ素共重合体を1000g、95%濃度の水酸化カリウム5gを仕込み、POを815g徐々に加えて行く。圧力3kg/cm<sup>2</sup>に維持し、110℃で10時間反応を行い、得られた透明褐色液体を合成マグネシアで精製を行うことにより、POの付加モル数が20モルを有する目的のフルオロオレフィン共重合体を得た。得られた樹脂の水酸基価は15（KOHmg/g）、GPCによる数平均分子量は10,000であった。

【0030】【合成例10】内容量300ミリリットルのガラス容器に合成例3の含フッ素共重合体を200g、γ-イソシアナートプロピルメチルジメトキシシラン14.6gと硬化触媒として、ジブチル錫ジラウレート0.02gとを加え、室温、窒素雰囲気下で、4時間攪拌して末端にアルコキシシリル基を有する含フッ素共重合体を得られた。

【0031】【実施例1～9、比較例1、2】合成例3～9、比較合成例1で得た含フッ素共重合体に対し、硬化剤として下記に示す（1）、（2）のポリオール変性イソシアナート化合物をNCO基/OH基=1/1に相当する量加え、触媒としてジブチル錫ジラウレート500ppmを添加し、これら混合物100部に対しトルエン100部を添加し、コロナ放電処理を施したアフロンCOP-88A（旭硝子社製、ETFEフィルム）からなるフィルム上に塗布し、ポリ塩化ビニル製フィルムとラミネート後120℃、30分間で硬化せしめた。1昼夜放置後、180度剥離試験を行った。さらに、サンシャインウェザオメーターにて2000時間耐候性の加速試験を実施後、同様の剥離試験を行った。結果を表3、表4に示した。

【0032】（1）分子量約500のヘキサメチレンジイソシアナート（HMDI）変性ジイソシアナート化合物（商品名：旭化成社製デュラネートD-101）。

【0033】（2）分子量約1,000、2官能のポリエーテルポリオール（商品名：旭オーリン社製エクセノールEL1020）をHMDI変性したジイソシアナート化合物。

【0034】【実施例10】合成例10で得られた末端アルコキシシリル基の含フッ素共重合体100部に対して、触媒として三共有機社製#918（錫系触媒）2部を添加し、コロナ放電処理を施したアフロンCOP-88Aのフィルム上に塗布し、ポリ塩化ビニル製フィルム

とラミネート後、温度40℃、相対湿度65%の恒温恒湿槽に1週間放置して硬化せしめた。サンシャインウェザオメーターにて2000時間耐候性の加速試験を実施前後において、剥離試験を行った。耐候性試験前は1200g/cm<sup>2</sup>で、試験後も1350g/cm<sup>2</sup>と低下は認められなかった。

【0035】[実施例11、12、参考例1、2] 実施例4の含フッ素共重合体、硬化剤および触媒混合物100重量部に対して、トルエン100重量部、ベンゾフェノン系の市販紫外線吸収剤（住友化学社製、スミソープ130）を10部添加した。これをコロナ放電処理を施したアフロンCOP-88Aからなるフィルム上に塗布し、トルエン留去後、青および赤のポリ塩化ビニル製フィルムとラミネートし120℃、30分間で硬化せしめた。スーパーUVテスターにて200時間耐候性の加速試験を実施後、色差計による色差(ΔE)の測定を行った。参考例として、紫外線吸収剤を添加しないものを作

成、同様の評価を行った。結果を表5にまとめた。

【0036】

【表1】

	合成例1	合成例2
HBVE (g)	580	454
KOH (g)	11	15
PO (g)	2,900	4,540
反応時間 (時間)	4	12
PO付加モル数	10	20

【0037】

【表2】

		合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8	比較合成例1
単量体	CTFE	71	65	—	58	65	65	25
	TFE	—	—	43	—	—	—	—
	EVE	38	30	30	33	35	—	—
	HBVE	—	—	—	5.5	—	—	—
	VPv	—	—	—	—	—	48	110
g	合成例1	60	—	80	—	—	60	80
	合成例2	—	180	—	—	—	—	—
水酸基価		28	28	37	27	—	25	23
数平均分子量		6,000	6,000	6,000	6,000	20,000	6,000	8,000

【0038】

\* \* 【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
含フッ素共重合体	合成例3	合成例4	合成例5	合成例6	合成例7	合成例8
硬化剤	(1)	(1)	(1)	(1)	—	(1)
剥離強度 (g/cm <sup>2</sup> )						
初期	1050	900	850	1400	850	1100
SWM(2000hr)	1000	900	800	1450	850	1000

【0039】

【表4】

	実施例 7	実施例 8	実施例 9	比較例 1	比較例 2
含フッ素共重合体	合成例 4	合成例 4	合成例 9	比較合 成例1	比較合 成例1
硬化剤	—	(2)	(1)	(1)	(2)
剥離強度 (g/cm <sup>2</sup> )					
初期	700	950	950	1200	1300
SWM(2000hr)	750	900	900	350	300

【0040】

\* \* 【表5】

	実施例 11	実施例 12	参考例 1	参考例 2
紫外線吸収剤	有	有	無	無
PVC色	青	赤	青	赤
色差 (ΔE)	5.5	2.8	33.3	6.9

【0041】

【発明の効果】本発明の含フッ素共重合体からなる接着剤組成物は、耐候性に優れたものであり、さらに紫外線※

※吸収剤を添加することにより、下地を紫外線から保護することができる耐候性接着剤組成物としてきわめて有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 初井 達夫

神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2

旭硝子株式会社玉川分室内